

**Beiträge
zur Kenntnis der Formazylfarbstoffe**

**Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION**

**zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel**

VON

HANS HERZOG
aus Wegenstetten (Aargau) und Luzern

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. AG.
1953

Beiträge
zur Kenntnis der Formazylfarbstoffe

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HANS HERZOG

aus Wegenstetten (Aargau) und Luzern

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. AG.

1953

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *R. Wizinger* und Dr. *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 1. Juli 1952.

Prof. Dr. *W. Kuhn*
Dekan.

Herrn *Hans Herzog* wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 1. Juli 1952 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 1. Juli 1952 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Beiträge zur Kenntnis der Formazylfarbstoffe

kann eingesehen werden:

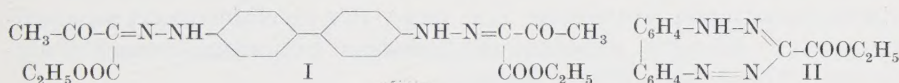
1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Separatabdruck aus *Helvetica chimica acta*, Volumen XXXIV, Fasciculus quartus, 1951 und Volumen XXXVI, Fasciculus secundus, 1953.

I. Über den sogenannten Cycloformazyl-ameisensäureester.

Im Jahre 1897 beschrieb *E. Wedekind*¹⁾ zwei Produkte, welche er durch Einwirkung von tetrazotiertem Benzidin auf Acetessigester erhalten hatte. Je nach der Menge Acetessigester sollte nach Angabe des Autors Kuppelung im Verhältnis 1:2 oder 1:1 stattfinden. Beim Kuppelungsprodukt 1:2 handle es sich um eine offenkettige Verbindung I, das Bis-[acetyl-glyoxylsäureester-2-phenylhydrazon] oder Di-[butanonsäureester-2-phenylhydrazon]. Das Kuppelungsprodukt 1:1 aber habe die ringförmige Struktur II. Es wurde dementsprechend als Cycloformazyl-ameisensäureester bezeichnet.



Bis-[acetyl-glyoxylsäure-äthylester-phenylhydrazon] (I). Die Konstitution der Verbindung I darf als gesichert gelten (auf die Tautomerieverhältnisse soll hier nicht eingegangen werden). Wir haben diesen Körper ebenfalls dargestellt und können die Angaben *Wedekind's* in allen Teilen bestätigen.

Aus Alkohol umkristallisiert: Kanariengelbes, mikrokristallines Pulver. Smp. 197—198° (unkor.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_4$	Ber. C 61,79	H 5,62	N 12,01%
	Gef. „ 62,21	„ 5,88	„ 12,04%

Sog. „Cycloformazyl-ameisensäureester“ (II). Nach den heutigen stereochemischen Erkenntnissen muss dagegen die Existenz

¹⁾ *E. Wedekind*, A. **295**, 324 (1897).

einer Verbindung II von vorneherein bezweifelt werden. So bemerkt denn auch das Handbuch von *Beilstein* (4. Auflage, Bd. XXVI, 564): „Die obige Formel kann heute nicht mehr als begründet gelten“. Vor einigen Jahrzehnten konnten allerdings solche Strukturen noch für möglich gehalten werden¹⁾.

Zur Abklärung der Frage arbeiteten wir die Vorschrift *Wedekind's* nach. Wir erhielten so — wie von ihm angegeben — ein dunkel-bordeauxrotes Pulver, dessen Eigenschaften aber nicht mit einer Verbindung von relativ niedrigem Molekulargewicht, entsprechend Formel II, im Einklang stehen. Es ist amorph und besitzt keinen bestimmten Schmelzpunkt. Bei ca. 200° beginnt es zu sintern, ist aber bei 350° noch nicht durchgeschmolzen. In Benzol und Dioxan ist es wenig, in Petroläther, Äther, Alkohol und Pyridin sehr schwer löslich. Relativ gut löslich ist es in Chloroform mit dunkel violetter Farbe. Infolgedessen ist die Substanz äusserst schwer zu reinigen; sie konnte nicht kristallin erhalten werden. Für die Formazylstruktur spricht die typische Halochromie (tiefgrün) in konz. Schwefelsäure.

Zur Analyse wurde fünfmal in Chloroform gelöst und mit Ligroin teilweise wieder ausgefällt; dann wurde im Hochvakuum getrocknet. Für die zweite Analyse wurde die so erhaltene Probe noch mit Alkohol ausgezogen und gründlich getrocknet.

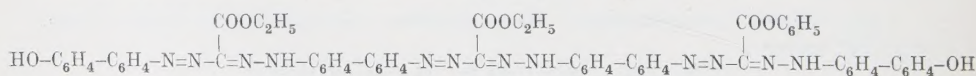
C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₄	Ber. C 65,29	H 4,80	N 19,04%
Von <i>Wedekind</i>	Gef. „ 65,49	„ 4,53	„ 19,11%
Von uns	Gef. „ 67,01; 66,47	„ 5,11; 4,50	„ 13,90; 14,15%

Unsere beiden Analysen stimmen mit denen *Wedekind's* nicht überein, sprechen also gegen die angenommene Konstitution eines Cycloformazyl-ameisensäureesters.

Wedekind hatte auch eine Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform durchgeführt; sein Wert 310 würde mit dem berechneten von 294,30 sehr gut übereinstimmen. Auch diesen Wert können wir nicht bestätigen. Unsere Bestimmung wurde nach *Rast* in Campher vorgenommen. Da die Lösung tieffarbig und undurchsichtig war, liess sich die Schmelzpunktserniedrigung nur ungenau bestimmen. Immerhin ergab sich mit Sicherheit, dass das Molekulargewicht ganz wesentlich höher ist. Es dürfte in der Grössenordnung von 1000 liegen: 0,976 mg Substanz; 14,666 mg Campher (Smp. 179,7°; molare Schmelzpunktserniedrigung 39,5 bestimmt mit o-Dinitrobenzol). Depression: 2,6°.

Auf Grund dieser Befunde kommen wir zu dem Ergebnis, dass bei der Einwirkung von tetrazotiertem Benzidin auf Acetessigester im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 nicht der Cycloformazyl-ameisensäureester entsteht, sondern ein Gemisch höhermolekularer Polyformazylkörper mit offener Kette.

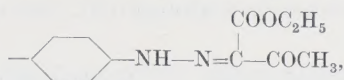
Dass die Substanz auch nach mehrfachem, vorsichtigem Umfällen bzw. Extrahieren noch nicht ganz einheitlich war, ergibt sich aus den variierenden Analysenwerten sowie aus einem chromatographischen Vorversuch an Aluminiumoxyd. In der Hauptsache dürfte das Produkt aus folgendem Triformazyl-Körper bestehen:



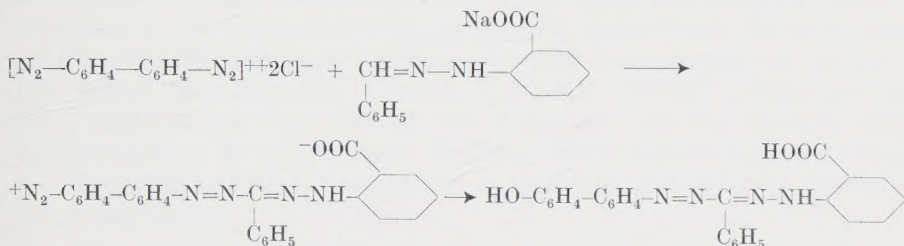
Daneben sind vielleicht auch noch der entsprechende Di- und Tetraformazyl-Farbstoff u. a. m. vorhanden.

¹⁾ Siehe hierzu z. B. *G. Koller*, B. **37**, 2880 (1904); *F. Kaufler*, A. **351**, 151 (1907); ders. B. **40**, 3250 (1907).

Die Annahme phenolischer Hydroxylgruppen an den Kettenenden wird durch die Analysenergebnisse gestützt. Wäre das Endglied

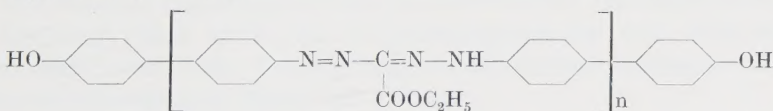


so müsste der Stickstoffwert viel höher ausfallen. Die Annahme gewinnt ausserdem an Wahrscheinlichkeit durch eine Beobachtung, die wir im Rahmen einer anderen Studie auf dem Formazylgebiet machten: Versucht man 1 Mol tetrazotiertes Benzidin mit 2 Mol Benzaldehyd-phenylhydrazon-o-carbonsäure in alkalischer Lösung zu kuppeln, so erhält man nicht den erwarteten Diformazylkörper, sondern eine Monoformazyl-Verbindung mit endständiger Phenolgruppe:



Wenn eine Verbindung mit Diazonium-Gruppe zu schwer löslich geworden ist, oder wenn die Kuppelungsenergie zu gering geworden ist, kann die Diazonium-Gruppe durch ---OH ersetzt werden, bevor die Kuppelung weitergegangen ist.

In der folgenden kleinen Tabelle sind die gefundenen Werte für C, H und N und das Molekulargewicht den theoretischen gegenübergestellt, berechnet für verschiedene Länge der Ketten in Substanzen der allgemeinen Formel:



	n = 1 C ₂₈ H ₂₄ O ₄ N ₄	n = 2 C ₄₄ H ₃₈ O ₆ N ₈	n = 3 C ₆₀ H ₅₂ O ₈ N ₁₂	gefunden	
M	480,2	774,4	1068,6	—	ca. 1000
C %	70,0	68,2	67,4	67,01	66,47
H %	5,0	4,9	4,9	5,11	4,50
N %	11,7	14,5	15,7	13,90	14,15

Die gefundenen Werte für C und H stehen denjenigen des Triformazylkörpers am nächsten, die N-Werte sprechen eher für den Diformazylkörper. Wie bereits hervorgehoben, ist das Produkt nicht einheitlich. Doch dieser Schönheitsfehler ist nicht so wesentlich.

Wesentlich ist vielmehr der Nachweis, dass der Cycloformazyl-ameisensäureester nicht existiert, und dass somit dessen Formel, die den Erkenntnissen der Stereochemie widerspricht, aus der Literatur zurückgezogen werden kann.

Der *CIBA Aktiengesellschaft* danken wir für die Durchführung der Molekulargewichtsbestimmungen.

Zusammenfassung.

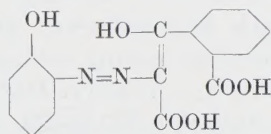
Es wird gezeigt, dass bei der Einwirkung von 1 Mol tetrazotiertem Benzidin auf 1 Mol Acetessigester nicht, wie früher angenommen, Cycloformazyl-ameisensäureester gebildet wird, sondern dass ein Gemisch offenkettiger Polyformazyl-Körper entsteht.

II. Über die Kuppelungsprodukte von diazotierten o-Aminophenolen und Benzoyl-essig-o-carbonsäure

Das 1915 eingereichte DRP. 416 379¹⁾ der *CIBA* nimmt in der Entwicklungsgeschichte der komplexbildenden Farbstoffe einen besonderen Platz ein. Es schützt nämlich das Verfahren zur Erzeugung echter Töne auf der tierischen Faser, indem man mit fertigen Chromkomplexen von Azofarbstoffen in saurem Bade färbt. So wird das umständliche Färben auf Vorbeize oder das Nachchromieren erspart. Ein später entnommenes Patent, das DRP. 338 086²⁾, beansprucht ein Verfahren zur Darstellung von löslichen Chromkomplexen von Azofarbstoffen in alkalischem Medium. Diese beiden Patente leiten die Entwicklung der inzwischen so wichtig gewordenen Neolanfarbstoffe ein³⁾.

Von den zehn im DRP. 416 379 angeführten Farbstoffen sind acht o,o'-Dioxyazokörper. Erwähnt wird ferner das Kupplungsprodukt von diazotierter Naphtionsäure mit Salicylsäure und schliesslich ein etwas ungewöhnliches Produkt, der Farbstoff aus diazotiertem 4-Chlor-2-aminophenol und Benzoylessig-o-carbonsäure. Im etwas jüngeren DRP. 351 648⁴⁾ wird ausserdem noch die Chromierung der Kupplungsprodukte von 4-Nitro-2-aminophenol resp. von Pikraminsäure mit Benzoylessig-o-carbonsäure erwähnt.

Die Patente sprechen nur von Azofarbstoffen. Demnach herrschte die Meinung, dass auch die Kupplungsprodukte von diazotierten o-Aminophenolen mit Benzoylessig-o-carbonsäure einfache Dioxyazo-farbstoffe seien im Sinne der Formel



¹⁾ Frdl. 14, 1500.

²⁾ Frdl. 13, 511.

³⁾ Schon 1912 hatte die *B.A.S.F.* die Darstellung löslicher Chromkomplexe von Oxyanthrachinonsulfosäuren und Oxyazofarbstoffen beschrieben, deren Verwendbarkeit zum Färben von Wolle nach Art der sauren Farbstoffe aber zunächst nicht festgestellt. Die Produkte wurden zur Herstellung von Tinten und für den Baumwolldruck empfohlen (D.R.P. 280505, 281859, 282647, 282987, 284855, 284856). Später hat dann auch die *B.A.S.F.* ein den Neolanfarbstoffen entsprechendes Sortiment entwickelt (Palatinechtfarbstoffe).

⁴⁾ Frdl. 14, 983.

Anlässlich einer Unterhaltung über Formazylkomplexe¹⁾ wurde von Seiten der *CIBA Aktiengesellschaft* darauf hingewiesen, dass das gesamte Verhalten dieser Farbstoffe weit eher für eine Formazylstruktur spräche. Während bei allen übrigen Beispielen die Chromkomplexe auch durch Nachchromieren mit Dichromat auf der Faser erzeugt werden können, blässt nun hierbei dieser Farbstoff aus. Bekanntlich gehen Formazyle bei Oxydation in saurer Lösung in farblose Tetrazoliumsalze über. Für einen Azokörper der angegebenen Struktur wäre kaum mehr als Gelb zu erwarten und für den Chromkomplex allerhöchstens Rot. Der Grundkörper ist aber bordeauxrot und der Cr-Komplex gelbstichig grün. Derartig starke bathochrome Effekte waren beim Chromieren von Dioxyazokörpern noch nie festgestellt worden, waren aber bei Dioxyformazylen von *R. Wizinger & A. Brulard* mehrfach beobachtet worden²⁾.

Es erschien daher reizvoll, die Konstitution des Farbstoffes aus Chloraminophenol und Benzoylessig-o-carbonsäure aufzuklären, um festzustellen, ob sich nicht unter den ersten Neolanen bereits Formazylfarbstoffe befänden.

In den genannten Patentschriften wird die Darstellung der Farbstoffe aus Benzoylessig-o-carbonsäure nicht beschrieben. Die Benzoyl-essig-o-carbonsäure ist zugänglich durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Kaliumacetat zu Phtalylessigsäure³⁾ und anschliessende Aufspaltung mit Alkali⁴⁾. Der in der Literatur angegebene Zersetzungspunkt bedarf der Korrektur. Er liegt nicht, wie angegeben, bei ca. 270°⁵⁾, sondern bei 170°.

Schon die ersten Kupplungsversuche von diazotiertem Chloraminophenol mit Benzoylessig-o-carbonsäure im Molverhältnis 1 : 1 in alkalischer Lösung zeigten, dass es sich bei dem Farbstoff des Patentes nur um ein Kupplungsprodukt 2 : 1, d. h. um einen Formazylkörper handeln kann. Schliesslich ergab sich, dass man am besten in zwei Stufen arbeitet. Zunächst kuppelt man mit einem Mol diazotiertem Chloraminophenol in sodaalkalischer Lösung und dann mit dem zweiten Mol in stark ätzalkalischer Lösung. Die Gewinnung eines analysenreinen Produktes, gelang schliesslich durch sorgfältiges Umkristallisieren aus Eisessig + Wasser. Das Analysenergebnis lässt keinen Zweifel darüber, dass der Farbstoff ein Formazylkörper folgender Konstitution ist:

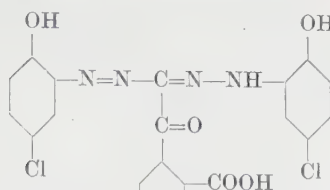
¹⁾ S. hierzu: *R. Wizinger & V. Biro*, *Helv.* **32**, 901 (1949); *R. Wizinger*, *Ang. Ch.* **61**, 35 (1949).

²⁾ *A. Brulard*, Diss., Basel 1951.

³⁾ *S. Gabriel & A. Neumann*, *B.* **26**, 952 (1893).

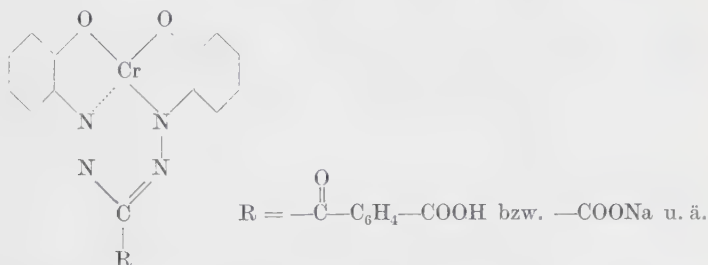
⁴⁾ *S. Gabriel & A. Michael*, *B.* **10**, 1551 (1877).

⁵⁾ *A. Michael & S. Gabriel*, *B.* **10**, 391 (1877); *S. Gabriel*, *B.* **17**, 2521 (1884); *W. Roser*, *B.* **17**, 2619 (1884).



In festem Zustand ist der Farbstoff dunkelbordeauxrot. In Alkohol löst er sich bläurot ($\lambda_{\text{max.}}$ 530 m μ). Mit konz. Schwefelsäure tritt die für Formazyle charakteristische tiefe Halochromiefarbe auf (blaugrün). Die in Wasser praktisch unlösliche freie Farbsäure löst sich in Alkalien intensiv rotviolett.

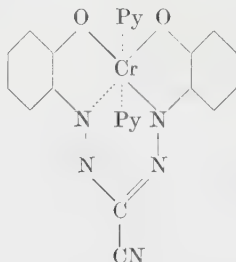
Den Chromkomplex stellten wir sowohl nach den Angaben des DRP. 338 086 mit einer alkalischen Lösung von Chromhydroxyd her, als auch nach DRP. 715 082 (B.A.S.F., Erfinder K. Holzach & H. Pfitzner) durch Erwärmen mit Chromfluorid in Formamid, sowie schliesslich mit Trichlorotripyridinchrom in Pyridin. Die drei Chromkomplexe sind nicht identisch, aber einander sehr ähnlich. Sie lösen sich in Alkohol, Eisessig oder Pyridin grün mit verschiedener Nuance. Beachtlich ist, dass die Lage der Maxima durch die Natur der Lösungsmittel ziemlich stark beeinflusst wird, bis zu ca. 60 m μ (vgl. Experimenteller Teil). Da aber die Absorptionsbanden relativ flach sind, kommt die Verschiebung in subjektivem Farbeindruck nicht auffallend zum Ausdruck. Nach den erhaltenen Analysenzahlen kommt ein Atom Chrom auf einen Formazyrest. Die Komplexe enthalten mit Sicherheit die Gruppierung



Es darf als sicher gelten, dass diese Gruppierung eben gebaut ist¹⁾. Ausserdem müssen in Diagonalstellung noch zwei Liganden vorhanden sein, da Chrom bekanntlich die Koordinationszahl 6 betätigt. Die Natur dieser Liganden variiert mit der Darstellung der Komplexe und kann etwa Pyridin, NH_3 , H_2O , Formamid, OH^- und anderes sein.

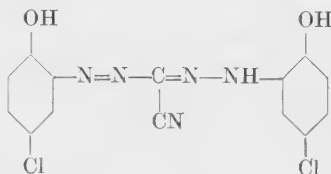
¹⁾ R. Wizinger, Ang. Ch. **61**, 35 (1949). — H. von Tobel, Diss., Basel 1952. — A. Brulard, l. c.

In der bereits erwähnten Dissertation von *A. Brulard* sind mehrere derartige tricyclische Chromkomplexe beschrieben, in denen Pyridin als Ligand auftritt, z. B.



Dieser Komplex steht konstitutionell dem unserigen sehr nahe und besitzt wie dieser grüne Farbe. *Brulard* hatte ebenfalls beobachtet, dass die Absorption der Komplexe stark vom Lösungsmittel abhängig ist.

Um nun zu einem Formazylkörper zu kommen, der denjenigen des DRP. 416 379 noch ähnlicher ist, wurde aus 4-Chlor-2-aminophenol und Cyanessigsäure folgendes Formazyl aufgebaut:



Es ist dem Formazyl aus Benzoylessig-o-carbonsäure in jeder Hinsicht ausserordentlich ähnlich. Die mesoständige Cyangruppe bewirkt lediglich einen hypsochromen Effekt von ca. 25 m μ . Die Unterschiede der subjektiven Farben sowohl der neutralen wie der alkalischen Lösungen beider Formazyle sind nur gering, ebenso die der Halochromiefarben. Auch hier stellten wir die Chromkomplexe nach den drei angegebenen Methoden her. Der mit Trichlorotripyridinchrom erhaltene Komplex zeigt zwei deutlich ausgeprägte Maxima bei 695 und 758 m μ . Es hat also im Gegensatz zum Grundkörper im Chromkomplex eine bathochrome Verschiebung stattgefunden. Die Ausfärbungen des mit alkalischem Chromhydroxyd erhaltenen Komplexes auf Wolle ist ebenfalls grün wie beim *CIBA*-Farbstoff, aber stark blautiechig.

Ergänzend sei noch hinzugefügt, dass das Bis-oxyphenyl-mesocyanformazan, unser Dichlorkörper, sowie der Formazylkörper aus Chloraminophenol und Benzoylessig-o-carbonsäure nahezu gleichfarbene Cu- (violett bis blau), Ni- (violettrot bis violett) und Co-Komplexe (blau bis blaviolett) geben.

Somit ist festgestellt, dass bereits vor rund 35 Jahren Formazylchromkomplexe als technisch interessante Farbstoffe empfohlen wurden, ohne dass ihre Konstitution erkannt war.

Experimenteller Teil.

1. 2, 2'-Dioxy-5, 5'-dichlor-formazyl-benzoyl-o-carbonsäure. 30 g 4-Chlor-2-aminophenol (0,2 Mol) werden bei 50° in 42 cm³ konz. Salzsäure und 300 cm³ Wasser gelöst und nach Filtrieren bei –10° mit 14 g Natriumnitrit in 50 cm³ Wasser diazotiert. Die Hälfte der Diazoniumlösung wird zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 21 g Benzoylessig-o-carbonsäure (0,1 Mol) und 150 g Kristallsoda in 300 cm³ Wasser gegossen und das Ganze im Dunkeln einen Tag stehengelassen. Dann fügt man unter Turbinieren 20 g festes NaOH zu und hält durch Zugabe von Eis auf 0°. Nun fügt man die zweite Hälfte der Diazoniumlösung hinzu und lässt zwei Tage im Eisschrank stehen. Der Formazylkörper wird abgenutscht und aus Eisessig + Wasser umkristallisiert.

Dunkelbordeauxrotes Pulver. Zersp. ca. 190°. Karminrot löslich in Alkohol, Dioxan, Eisessig, Aceton, Pyridin. Unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform. In Wasser unlöslich, mit Ammoniak und Alkali intensiv violette Lösung. Mit konz. Schwefelsäure tiefblaue Halochromie.

$\lambda_{\max}$. 530 m μ in Alkohol

$C_{21}H_{14}O_5N_4Cl_2$	Ber. C 53,29	H 2,98	N 11,84%
	Gef. „ 53,00	„ 2,84	„ 11,80%

Chromkomplexe. a) *Aus Chromhydroxyd*¹⁾: 1,5 g frisch gefälltes luftgetrocknetes Chromhydroxyd werden bei 70° in 20 cm³ 30-proz. Natronlauge gelöst und zu einer Paste aus 2,5 g Formazylkörper und 15 cm³ 70° heissem Wasser gegeben. Das Gemisch wird 3 Std. am Rückfluss erhitzt (Ölbadtemp. 110°). Dann wird mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt, kurz aufgekocht und von nicht umgesetztem Chromhydroxyd abfiltriert. Beim Ansäuern mit Essigsäure fällt noch vorhandener freier Formazylkörper aus. Aus der nochmals abfiltrierten Lösung wird der Chromkomplex mit Kochsalz ausgesalzen. Zur weiteren Reinigung kann die freie Farbsäure mit verd. Salzsäure ausgefällt und nach gründlichem Auswaschen mit Wasser wieder in das Natriumsalz umgewandelt werden.

Dunkelgrünes Pulver. Bis 300° noch nicht geschmolzen. Mit klarer grüner Farbe löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Lösung in Pyridin schmutzig grüngrau.

$\lambda_{\max}$. 668 m μ (620 m μ) in Eisessig; 678 m μ (630 m μ) in Alkohol; 735 m μ (672 m μ) in Pyridin.

b) *Aus Chromfluorid und Formamid*²⁾: Zu einer Lösung von 2 g des Formazyls in 50 cm³ Formamid wird eine solche von 1 g Chromfluorid in 20 cm³ Formamid gegeben. Nach vierstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wird mit 500 cm³ Wasser verdünnt und der Chromkomplex ausgesalzen.

$\lambda_{\max}$. 660 m μ (610 m μ) in Eisessig; 672 m μ (622 m μ) in Alkohol; 725 m μ (668 m μ) in Pyridin.

c) *Aus Trichlorotripyridinchrom*: Eine Lösung von je 2 g Formazylkörper und Trichlorotripyridinchrom³⁾ in 100 cm³ Pyridin wird eine Std. unter Rückfluss erhitzt und dann mit 200 cm³ heissem Wasser versetzt. Der Chromkomplex fällt sofort aus. Reinigung durch vorsichtiges Umfällen aus heissem Pyridin und Wasser.

Dunkelgrünes Pulver. Bis 300° noch nicht geschmolzen. Lösungsfarben und Verlauf der Absorptionskurven sind nahezu denjenigen des Komplexes aus Formamid gleich.

$\lambda_{\max}$. 663 m μ (616 m μ) in Eisessig; 674 m μ (620 m μ) in Alkohol; 720 m μ (680 m μ) in Pyridin.

2. 2, 2'-Dioxy-5, 5'-dichlor-cyanformazyl. 30 g 4-Chlor-2-aminophenol werden wie unter 1. diazotiert. Andererseits wird eine Lösung von cyanessigsäurem

¹⁾ Siehe D.R.P. 338086, Frdl. 13, 511.

²⁾ Vgl. D.R.P. 715082.

³⁾ C. 1907, II, 778, P. Pfeiffer, Z. anorg. Ch. 55, 97 (1907).

Natrium hergestellt, welche in 50 cm³ 10,6 g enthält¹⁾. Hierzu wird unter Kühlen eine Lösung von 30 g NaOH in 80 cm³ Wasser gegeben. Bei 0° lässt man die Diazoniumlösung langsam zur alkalischen Lösung der Cyanessigsäure zufließen. Nach 4 Std. wird der Formazylkörper mit Essigsäure ausgefällt. Reinigung durch Lösen in Alkohol und vorsichtiges Ausfällen durch Zusatz von mit Essigsäure angesäuertem Wasser.

Dunkelbordeauxrote, mikrokristalline Nadeln von Smp. 210°. Unlöslich in Wasser und Petroläther. Schwer löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Löslich in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln mit blautichig roter Farbe. In Ammoniak intensiv blauviolette, in Alkali intensiv rotviolette Lösung. Mit konz. Schwefelsäure charakteristische tiefblaue Halochromie.

$\lambda_{\max}$. 504 m μ ($\pm$ 4 m μ) in Alkohol.

C₁₄H₉O₂N₅Cl₂ Ber. C 48,02 H 2,59 N 19,85%

Gef. „ 48,22 „ 2,66 „ 20,00%

Chromkomplexe. Darstellung analog wie bei 1. aus Chromhydroxyd in alkalischer Lösung, aus Chromfluorid und Formamid und aus Trichlorotripyridinchrom.

Löslichkeitsverhältnisse und färberisches Verhalten analog wie bei 1.

$\lambda_{\max}$.²⁾ 700 m μ (650 m μ) in Alkohol; 758 m μ (695 m μ) in Pyridin.

Cu-Komplex: Eine Lösung von 2 g Formazylkörper in 80 cm³ Alkohol und eine mit wenig Eisessig angesäuerte konz. wässrige Lösung von 2 g Kupferacetat werden zusammengegeben, 5 Min. unter Rückfluss erhitzt und dann mit viel Wasser versetzt.

Dunkelblaues Pulver. Bei 350° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in Ligroin, Benzol, Chloroform, Äther, mässig löslich in Alkohol, gut in Aceton und Pyridin. Farbe der Lösung violett bis blau. In Eisessig violettblau löslich (keine stärkere Aufspaltung). In konz. Schwefelsäure blassviolette Lösung.

$\lambda_{\max}$. 620 m μ in Alkohol.

Ni-Komplex: Darstellung wie beim Cu-Komplex.

Violettrotes Pulver. Bei 350° noch nicht geschmolzen. Ein wenig besser löslich als der Kupferkomplex. Farbe der alkoholischen Lösung violettrot. In Pyridin dunkelviolett. In Ammoniak und Alkali mässig löslich (rotviolett). Mit Eisessig Aufspaltung. In konz. Schwefelsäure tiefblaue Halochromie. Die alkoholische Lösung zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei 550 m μ , daneben ein niedrigeres, flaches Maximum bei ca. 725 m μ .

Co-Komplex: 1,75 g Formazylkörper in 65 cm³ Alkohol und 2 g Kobaltacetat und 50 cm³ 60-proz. Alkohol werden zusammen 1 Std. am Rückfluss erhitzt. Dann wird mit essigsäurehaltigem Wasser ausgefällt.

Dunkelblaues Pulver. Bei 350° noch nicht geschmolzen. In Wasser spurenweise löslich. Unlöslich in Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Mässig löslich in Alkohol, Aceton, Dioxan, Äther und Pyridin. Farbe der Lösung blau bis blauviolett. In Eisessig ohne Zersetzung löslich. In Alkali dunkelblauviolett, in Ammoniak grünlichblau löslich. In konz. Schwefelsäure tiefblaue Lösung.

$\lambda_{\max}$. 638 m μ in Alkohol.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, dass die grüne, beständige Chromkomplexe bildenden Kuppelungsprodukte aus diazotierten o-Aminophenolen und Benzoyl-essig-o-carbonsäure nicht wie bisher angenommen o,o'-Dioxyazokörper sind, sondern Formazylstruktur besitzen.

¹⁾ Nach Angaben von Org. Syntheses, Collective Volume I, Second Edition, p. 181 unter Verdünnung der Lösung auf 1,2 l statt auf 1 l.

²⁾ Des Cr-Komplexes aus Pyridin mit Trichlorotripyridinchrom.

Curriculum vitae

Als Sohn des Hans und der Erica Herzog-Franke wurde ich, *Hans Herzog*, am 28. September 1923 in Luzern geboren. Ich bin protestantischer Konfession und Bürger von Wegenstetten (Aargau) und Luzern.

In Luzern besuchte ich die Primar- und Kantonsschule, welche letztere ich 1943 mit der Maturität (Typus C) abschloss. Nach Absolvierung der Rekrutenschule immatrikulierte ich mich 1944 für vier Semester an der Universität Zürich, wo ich mein Chemiestudium begann. Während dieser Zeit legte ich Nebenfachexamina ab in Mathematik und Zoologie.

1946 setzte ich mein Studium an der Universität Basel fort und legte hier in physikalischer Chemie und Nationalökonomie zwei weitere Nebenfachexamina ab.

Im Frühjahr 1948 begann ich unter der Leitung des Vorstehers des Institutes für Farbenchemie, Herr Prof. Dr. R. Wizinger, mit der Ausarbeitung meiner Dissertation. Die experimentellen Arbeiten konnte ich grosszügigerweise in der „Société de la Viscose Suisse“ in Emmenbrücke ausführen. In derselben Firma hatte ich jeweils in den Semesterferien gearbeitet und blieb während der Ausführung der Dissertation dort als Volontär angestellt.

Seit dem 1. September 1951 bin ich am Institut für Farbenchemie der Universität Basel als Assistent tätig.

